

1255

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/79031 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 3/48, 3/62

Egerlandstrasse 17, D-73431 Aalen (DE). BRONDER,
Klaus [DE/DE]; Im Fuggerle 28, D-73525 Schwäbisch
Gmünd (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03993

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2000 (04.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 642.0 17. Juni 1999 (17.06.1999) DE
100 07 325.5 17. Februar 2000 (17.02.2000) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; D-60287 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MANZ, Uwe [DE/DE];

(54) Title: ACID BATH FOR GALVANIC DEPOSITION OF SHINING GOLD AND GOLD ALLOY LAYERS AND BRIGHT-
ENER THEREFOR

(54) Bezeichnung: SAURES BAD ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON GLÄNZENDEN GOLD- UND GOLDE-
GIERUNGSSCHICHTEN UND GLANZZUSATZ HIERFÜR

(57) Abstract: The invention relates to an acid bath for galvanic deposition of shining gold and gold alloy layers and to a brightener therefor, using compounds of formula (I): $R - SO_m - H$, wherein m represents 3 or 4 and R represents a straight or branched-chained or cyclic alkyl group having up to 20 C atoms and also an aryl or heteroaryl group having up to 10 C atoms if $m = 4$, which can be optionally substituted one or more times by straight or branched-chained alkyl groups having 1 to 14 C atoms. The utilization of said compounds as an additional brightener expands the current density work area with little negative influences due to pH value changes and increases current efficiency and deposition performance.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und einen Glanzzusatz hierfür. Durch Verbindungen der Formel (I) $R - SO_m - H$ worin m die Zahlen 3 oder 4 und R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können, bedeutet, als weiteren Glanzzusatz wird der Stromdichte-Arbeitsbereich bei geringer negativer Beeinflussung durch pH-Wert-Änderungen erweitert und die Stromausbeute und die Abscheideleistung erhöht.

WO 00/79031 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und einen Glanzzusatz hierfür.

Galvanische Goldbäder enthalten üblicherweise Gold und gegebenenfalls eines oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form.

Derartige Elektrolyte basieren überwiegend auf Goldcyanidkomplexen. Es ist erforderlich, diese Elektrolyte mit Hilfe von anorganischen und/oder organischen Säuren und Puffersalzen auf einen schwach bis mäßig sauren pH-Wert einzustellen.

Damit aus solchen Bädern glänzende Gold- bzw. Goldlegierungsschichten abgeschieden werden, enthalten diese üblicherweise bestimmte anorganische oder organische Verbindungen als sogenannte "Glanzzusätze".

Ein typischer, sehr häufig eingesetzter Glanzzusatz ist, wie beispielsweise in DE 23 55 581 beschrieben, die Verbindung Pyridin-3-sulfonsäure.

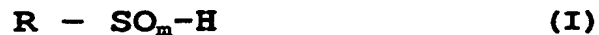
Derartige Zusätze verschieben bzw. erweitern den Arbeitsbereich, also den Bereich anwendbarer Stromdichte, in dem ein glänzender Goldüberzug abgeschieden wird, in Richtung hoher Stromdichten. Die Anwendung höherer Stromdichten wiederum erlaubt die Abscheidung mit größerer Geschwindigkeit.

Andererseits ist der Arbeitsbereich derartiger Goldbäder auch vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig. Hierbei gilt, daß bei höherem pH-Wert der Arbeitsbereich (anwendbarer Stromdichtebereich) eingeengt, gleichzeitig aber die Strom-

ausbeute und damit die Abscheidegeschwindigkeit gesteigert wird.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, eine Optimierung der Arbeitsbedingungen und der Abscheideleistung derartiger saurer Goldbäder in der Hinsicht vorzunehmen, daß einer-
5 seits ein maximaler Stromdichte-Arbeitsbereich bei möglichst geringer negativer Beeinflussung durch pH-Wert-Änderungen und andererseits eine maximale Stromausbeute und Abscheidegeschwindigkeit erzielt wird.

10 Überraschend wurde nun gefunden, daß dies erreicht werden kann, wenn derartigen sauren Bäder zur Abscheidung von glänzenden Goldschichten als weiterer Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



15 zugefügt wird, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

20

bedeutet.

25 Gegenstand der Erfindung ist somit ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz, dadurch
30 gekennzeichnet, daß das Bad als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

- m die Zahlen 3 oder 4 und
- R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet.

- Die Glanzzusätze gemäß Formel I sind ausgewählte Verbindungen aus den Klassen der Alkylsulfonate und der Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylsulfate. In Formel I bedeutet, wenn m für die Zahlen 3 oder 4 steht, R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen. Wenn m für die Zahl 4 steht, dann kann R auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen sein, wobei diese ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können.

Die Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt und sind entweder kommerziell erhältlich oder ohne weiteres nach Standardverfahren herstellbar.

- Diese Verbindungen sind ausreichend wasserlöslich und mit dem Galvanikbad kompatibel. Die Verbindungen haben Tensideigenschaften, wobei die entsprechende Wirkung bei einer Gesamtzahl an C-Atomen weniger als 4 verringert ist, und bei einer Gesamtzahl an C-Atomen von mehr als 20 im allgemeinen keine ausreichende Löslichkeit mehr gegeben ist.

Bevorzugte Glanzzusätze sind Verbindungen der Formel I in denen R für gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 5 bis 12 C-Atomen und insbesondere für verzweigt-kettige Alkylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen steht.

5 Typische erfindungsgemäße Glanzzusätze sind

Pentylsulfonat	Pentylsulfat
Hexylsulfonat	Hexylsulfat
Heptylsulfonat	Heptylsulfat
Octylsulfonat	Octylsulfat
10 Nonylsulfonat	Nonylsulfat
Decylsulfonat	Decylsulfat
Dodecylsulfonat	Dodecylsulfat
Cyclohexylsulfonat	Cyclohexylsulfat

und deren Isomere.

15 Diese Verbindungen können auch in Form ihrer Salze vorliegen.

Verzweigt-kettige und kurzkettigere Verbindungen eignen sich aufgrund der geringer ausgeprägten Schaumneigung besonders in Verfahren und Anlagen, bei denen eine starke Schaumbildung stört, z.B. in luftbewegten Elektrolyten, bei der Trommelbearbeitung, in Anlagen zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung (Spritzanlagen) und in Anlagen zur selektiven Abscheidung, wie z.B. Tauchzellen.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen weiteren Glanzzusatzes in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten erfolgt zweckmäßigerweise in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 10 g/l. Besonders vorteilhaft sind erfindungsgemäße Bäder, die den Glanzzusatz gemäß Formel I in einer Konzentration von 0,1 bis 5 g/l enthalten.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Verbindungen der Formel I als weiteren Glanzzusatz in galvanischen Goldbädern von ansonsten üblicher Zusammensetzung wird in unerwarteter Weise der anwendbare Stromdichte-Arbeitsbereich
5 erheblich erweitert und gleichzeitig die Stromausbeute und die Abscheideleistung zum Teil drastisch gesteigert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Goldbäder kann von vielen gängigen und handelsüblichen galvanischen, schwach sauren Goldbädern ausgegangen werden, in dem diesen die
10 entsprechende Menge an Verbindung der Formel I zugegeben wird. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung derartiger Goldbäder ist dem Fachmann aus Literatur und Praxis bestens bekannt und bedarf daher keiner eingehenderer Erläuterung. Diese enthalten in jedem Fall Gold in gelöster
15 Form, ausgehend von Goldsalzen oder Gold-Komplexsalzen, wobei überwiegend Goldcyanidkomplexe eingesetzt werden. Weiterhin können die Bäder Legierungselemente in Form gelöster Salze oder Komplexsalze enthalten. Weiterhin enthalten die Bäder anorganische und/oder organische Säuren, entsprechende
20 Salze sowie gegebenenfalls Puffer- und Leitsalze, um den pH-Wert und die Leitfähigkeit einzustellen. Um glänzende, glatte Goldschichten abzuscheiden sind regelmäßig organische Verbindungen enthalten, die meist Tensideigenschaften haben und als Glanzbildner wirken. Ein typischer und be-
25 währter derartiger Glanzbildner ist Pyridin-3-sulfonsäure.

Weiterhin kommen als konventionelle Glanzzusätze auch

Nicotinsäure,

Nicotinsäureamid,

3-(3-Pyridyl)-acrylsäure

30 3-(4-Imidazolyl)-acrylsäure

3-Pyridylhydroxymethansulfonsäure

Pyridin

Picolin

Chinolinsulfonsäure

3-Aminopyridin

5 2,3-Diaminopyridin

2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin

2-(Pyridyl)-4-ethansulfonsäure

1-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain

1-(3-Sulfopropyl)-isochinoliniumbetain

10

und ihre Salze und Derivate in Betracht. Die erfindungsge-
mäßigen galvanischen Goldbäder enthalten typischerweise etwa

0,1 - 50 g/l Gold als Goldcyanidkomplex

15 0 - 50 g/l Legierungsmetalle wie Eisen, Kobalt,
Nickel, Indium, Silber, Kupfer, Cadmi-
um, Zinn, Zink, Wismut, Arsen, Antimon
als Salz oder Komplexsalz

10 - 200 g/l Citronensäure/Citrate als Puffer-
und/oder Leitsalze

20 0,1 - 10 g/l Pyridin-3-sulfonsäure als Glanzbildner

0,1 - 5 g/l Verbindung der Formel I als erfindungs-
gemäßen weiteren Glanzzusatz,

wobei der pH-Wert des Bades auf 3 bis 6 eingestellt wird,
vorzugsweise auf 4 bis 5.

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Glanzzusatzes bewirkt eine Reihe praxisrelevanter Vorteile. So kann unter ansonsten unveränderten Bedingungen die Abscheideleistung deutlich gesteigert werden. Aufgrund des breiteren Arbeitsbereiches ist die Feineinstellung der Arbeitsweise weniger kritisch, wobei die Gefahr einer sudigen Abscheidung wesentlich reduziert wird.

Es kann aber auch mit höheren pH-Werten bei unverändertem Arbeitsbereich gearbeitet werden. Damit ist es ebenfalls möglich, die Abscheideleistung zu steigern.

Alternativ kann aber auch ein geringer Goldgehalt bei gleichbleibender Abscheideleistung verwendet werden. Die Vorteile liegen dabei in der geringeren Verschleppung durch an der Ware anhaftenden Elektrolyten und in der niedrigeren Kapitalbindung.

Beispiel 1:

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
100 g/l Citronensäure
3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure
mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platiniierte Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 3 A/dm² erzielt. Die Stromausbeute bei 3 A/dm² beträgt 48 %; die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 0,98 µm/min.

Durch den Zusatz von 1 g/l Nonylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 5 A/dm² gesteigert. Dies ent-

spricht einer Verbreiterung des Arbeitsbereichs um über 66 %.

Bei einem dann auf 4,4 erhöhten pH-Wert wird ein Arbeitsbereich bis 4 A/dm² erzielt; die Abscheideleistung beträgt
5 1,05 µm/min.

Bei pH 4,6 reicht der Arbeitsbereich bis 3 A/dm² und es wird eine Abscheidegeschwindigkeit von 1,15 µm/min erzielt.

Beispiel 2:

10 In einem Gold-Nickel-Elektrolyten mit

10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid

0,7 g Nickel in Form von Nickelsulfat

100 g/l Citronensäure

3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure

15 mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird auf vorvernickelten Blechen der Größe 25 x 40 mm (Versuchsaufbau: 1 Liter Becherglas, platiniierte Titananode, Badbewegung 200 U/min durch Magnetührstab 60 mm, Warenbewegung 5 cm/s) eine maximale Stromdichte von 3 A/dm² erreicht. Die kathodische Stromausbeute bei 3 A/dm² beträgt
20 52 % und die Abscheidegeschwindigkeit 1,0 µm/min.

Durch den Zusatz von 0,5 g/l Decylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 7 A/dm² gesteigert. Bei 7 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 26 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,18 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 18 %.

Beispiel 3:

In einem Gold-Eisen-Elektrolyten mit

- 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
- 0,05 g Eisen als Eisen(III)citrat
- 5 100 g/l Citronensäure
- 3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure
- mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

- wird auf Blechen der Größe 25 x 40 mm (Bedingungen siehe Beispiel 2) eine maximale Stromdichte von 5 A/dm² erreicht.
- 10 Die kathodische Stromausbeute beträgt dabei 31 % und die Abscheidegeschwindigkeit 1,0 µm/min.

- Durch den Zusatz von 4 g/l Hexylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 6 A/dm² gesteigert. Bei 6 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 30 %; die Abscheide-
- 15 leistung steigt auf 1,16 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 16 %.

Beispiel 4:

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

- 20 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
- 0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
- 100 g/l Citronensäure
- 1 g/l 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure
- mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

- 25 wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platiniierte Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetrührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 5 A/dm² erzielt. Die Stromausbeute bei 5 A/dm² beträgt 26 %; die Abscheidegeschwindigkeit
- 30 beträgt 0,83 µm/min.

Durch den Zusatz von 1,5 g/l Octylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 8 A/dm² gesteigert. Bei 8 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 19 %; die Abscheideleistung steigt auf 1,0 µm/min.

5

Beispiel 5:

Im Gold-Kobalt-Elektrolyten aus Beispiel 1 wird durch den Zusatz von 1 g/l Hexylsulfonat die maximal anwendbare Stromdichte auf über 5 A/dm² gesteigert. Bei 5 A/dm² beträgt die Stromausbeute 35,1 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,13 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 15 %.

Beispiel 6:

15 Im Gold-Kobalt-Elektrolyten aus Beispiel 1 wird durch den Zusatz von 1 g/l Octylsulfonat die maximal anwendbare Stromdichte auf über 7 A/dm² gesteigert. Bei 7 A/dm² beträgt die Stromausbeute 26,2 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,18 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 20 %.

Beispiel 7: Vergleichsbeispiel

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten (siehe Beispiel 1) aus

25 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
 0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
 100 g/l Citronensäure
 mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird unter den Versuchsbedingungen von Beispiel 1 der Einfluß auf Arbeitsbereich und Abscheidegeschwindigkeit durch

Zugabe von Octylsulfat alleine, Pyridin-3-sulfonsäure alleine und beide Substanzen gemeinsam als Glanzzusätze ermittelt. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis.

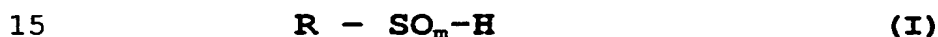
- 5 Die Kombination aus beiden Substanzen erweitert den Arbeitsbereich drastisch und bewirkt eine erhebliche Steigerung der Abscheidegeschwindigkeit.

Tabelle 1:

Octylsulfat	Pyridin-3-sulfonsäure	Arbeitsbereich (glänzend) bis	Abscheidegeschwindigkeit
-	-	2 A/dm ²	0,63 µm/min
2 g/l	-	2 A/dm ²	0,65 µm/min
-	3 g/l	3 A/dm ²	0,98 µm/min
2 g/l	3 g/l	5 A/dm ²	1,12 µm/min

5 Patentansprüche:

1. Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bad als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet.

2. Galvanisches Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, worin R eine gerad- oder

verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise eine verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen ist.

- 5 3. Galvanisches Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß es als weiteren Glanzzusatz die Verbindungen Pentylsulfonat, Hexylsulfonat, Heptylsulfonat, Octylsulfonat, Nonylsulfonat, Decylsulfonat, Dodecylsulfonat, Cyclohexylsulfonat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Nonylsulfat, Decylsulfat, Dodecylsulfat, Cyclohexylsulfat oder deren Isomere enthält.
- 10
4. Galvanisches Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß es 0,01 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 5 g/l, an Verbindung der Formel I enthält.
- 15
5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

- 20 **m** die Zahlen 3 oder 4 und
- R** eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclischen Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die
- 25 gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet,

5 als weiteren Glanzzusatz in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz.

6. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß die Abscheidung aus einem Bad gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 bei einem pH-Wert-Bereich von 3 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5, erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 00/03993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D3/48 C25D3/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 629 258 A (SYSTEMES TRAITEMENTS SURFACES) 15 April 1982 (1982-04-15) column 2, line 44 - line 62; claim 1; examples 1,2,4,5	1,2,4-6
X	DE 40 40 526 A (H E FINISHING SA) 20 June 1991 (1991-06-20) page 2, line 52,54; claims 1-9; examples 2,4,5	1,2,4-6
A	EP 0 046 912 A (SIEMENS AG) 10 March 1982 (1982-03-10) page 4, line 1 - line 20; claims 1,4	1,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 2000

Date of mailing of the international search report

16/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Anna, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 629258 A	15-04-1982	NONE	
DE 4040526 A	20-06-1991	CH 680370 A FR 2656007 A	14-08-1992 21-06-1991
EP 0046912 A	10-03-1982	DE 3032469 A AT 8415 T	01-04-1982 15-07-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

1 nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C25D3/48 C25D3/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 629 258 A (SYSTEMES TRAITEMENTS SURFACES) 15. April 1982 (1982-04-15) Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 62; Anspruch 1; Beispiele 1,2,4,5	1,2,4-6
X	DE 40 40 526 A (H E FINISHING SA) 20. Juni 1991 (1991-06-20) Seite 2, Zeile 52,54; Ansprüche 1-9; Beispiele 2,4,5	1,2,4-6
A	EP 0 046 912 A (SIEMENS AG) 10. März 1982 (1982-03-10) Seite 4, Zeile 1 - Zeile 20; Ansprüche 1,4	1,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

a Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Anna, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03993

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CH 629258	A	15-04-1982	KEINE		
DE 4040526	A	20-06-1991	CH	680370 A	14-08-1992
			FR	2656007 A	21-06-1991
EP 0046912	A	10-03-1982	DE	3032469 A	01-04-1982
			AT	8415 T	15-07-1984